

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

good - nitrides

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09022697 A

(43) Date of publication of application: 21 . 01 . 97

(51) Int. Cl

H01M 4/58  
H01M 10/40

(21) Application number: 07192585

(22) Date of filing: 05 . 07 . 95

(71) Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(72) Inventor: MASASHIRO TAKAHISA  
OKADA SHIGETO  
TOBISHIMA SHINICHI  
YAMAKI JUNICHI

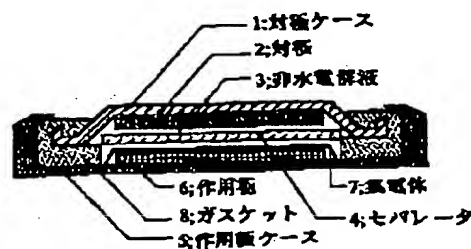
(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having a high energy density, a large charging and discharging capacity and a long cycle lifetime.

SOLUTION: This lithium secondary battery is formed of a negative electrode 2 mainly composed of the negative electrode active material holder, which stores the lithium ion by charging and which discharges the lithium ion by discharging, a positive electrode 6, which can perform the reversible electrochemical reaction with the lithium ion, and the lithium ion conductive electrolyte 3. The negative electrode active material holder is made of lithium included transition metals nitride expressed with a composition formula  $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  (M means the element, which belongs to the transition metals, (x) exists in a range of 0.1-1.0, and (y) exists in a range of 0.8-1.8).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22697

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/58 10/40			H01M 4/58 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-192585

(22)出願日 平成7年(1995)7月5日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 正代 尊久

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 岡田 重人

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 齋島 真一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

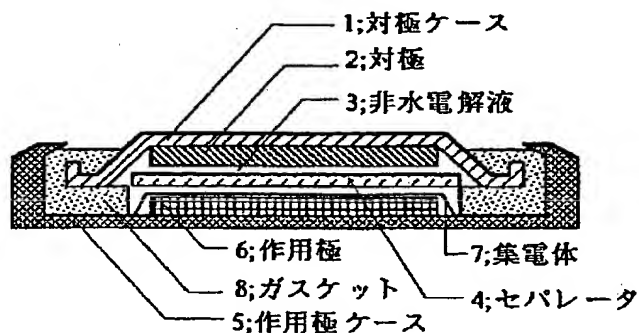
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 充電によりリチウムイオンを吸蔵し、放電によりリチウムイオンを放出する負極活物質保持体を主体とする負極2と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応が可能な正極6と、リチウムイオン導電性の電解質3とからなるリチウム二次電池において、前記負極活物質保持体が、組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$  (ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは0.1~1.0の範囲にあり、yは0.8~1.8の範囲にある) で表されるリチウム含有遷移金属窒化物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】充電によりリチウムイオンを吸蔵し、放電によりリチウムイオンを放出する負極活物質保持体を主体とする負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応が可能な正極と、リチウムイオン導電性の電解質とからなるリチウム二次電池において、該負極活物質保持体が、組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】該組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$ で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物が、 $Li_{3-x-y}Cu_xN$ 、 $Li_{3-x-y}Co_xN$ あるいは $Li_{3-x-y}Ni_xN$ （ただし、xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】該組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$ で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物が、組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは0.1～1.0の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物から、化学反応によりリチウムイオンを脱離して得られるものであることを特徴とする請求項1および2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】該組成式 $Li_{3-x-y}M_xN$ で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物が、該組成式 $Li_{3-x}M_xN$ で表されるリチウム含有遷移金属窒素化合物から、電気化学反応によりリチウムイオンを脱離して得られるものであることを特徴とする請求項1および2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム二次電池に関するものであり、特に、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長い電池特性を有する負極活物質保持体を用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、携帯化が進み、その電源として、高エネルギー密度を有する電池の開発が要求されている。このような要求に応える電池として、リチウム金属を負極活物質として用いたリチウム二次電池が期待されている。

【0003】リチウム二次電池は、基本的に市販されている各種の二次電池、例えばニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等と比べ、高電圧、高エネルギー密度を有している。しかし、一般に負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、充電時に針状リチウム（デンドライト）が生成し、放電時にこの針状リチウムが切れ、電極基盤から脱離するため、充放電に寄与しない死

んだリチウムが生成する。また、析出した金属リチウム粒子は非常に活性であるため、電解液との反応により、リチウム金属が消費される。これらの理由で、負極活物質としてリチウム金属を用いた電池は、サイクル寿命が短くなるという問題を抱えており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においてはサイクル寿命の確保が難しい状況にある。

【0004】リチウム金属あるいはリチウム合金に替わる新しい負極活物質保持体として、リチウムのインターカレーション反応を利用した材料が注目されている。この代表的なものとして、天然黒鉛や人造黒鉛等の炭素質材料や五二酸化ニオブ（ $Nb_2O_5$ ）、二酸化モリブデン（ $MoO_2$ ）、二硫化チタン（ $TiS_2$ ）等の無機材料が検討されている。これらの材料は、リチウムをイオン化した状態で骨格構造中に保持しているため、化学的に活性な金属状態のリチウム負極に比べて安定であり、リチウム金属で見られたデンドライトの生成もないためサイクル寿命は改善される。このうち、炭素質材料はリチウム基準極（金属リチウム）に対し、0～1Vの卑な電極電位の範囲において、安定にリチウムイオンを挿入脱離することができ、150～370mAh/gの充放電容量を有する。実際、負極活物質保持体に炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら炭素質材料を負極として用いた場合、最大リチウム収容量を $LiC_6$ とすると、重量当たりの容量は、370mAh/gと比較的大きいものの、これら炭素質材料の密度は1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>と小さく、電極シートに加工した際の密度は、1～1.5g/cm<sup>3</sup>程度であるため、負極容積当たりの容量は370～555mAh/cm<sup>3</sup>となる。しかし、この値は理論値であって、実際は安全性の観点から、200～370mAh/cm<sup>3</sup>の容量しか取り出せていない。一方、リチウム金属を負極として用いた場合、負極容積当たりの容量は2062mAh/cm<sup>3</sup>得られるが、通常は上記で述べた金属リチウムの劣化を補償するため、一般的に電池容量の3倍当量程度のリチウムを電池内に充填するので、負極容積当たりの容量は687mAh/cm<sup>3</sup>となる。

【0006】このように炭素質材料を負極に用いた場合、負極容積当たりの比容量が、リチウム金属の場合の約半分になり、炭素質材料を負極に用いた電池のエネルギー密度は、リチウム金属を負極に用いた電池に比べてかなり小さくなるという問題がある。

【0007】一方、上記無機材料は、一般に安定にリチウムイオンを挿入脱離することができる電極電位が、リチウム基準極に対して0.5～2.0Vと高いため、これら無機材料を負極に用いた場合、リチウム二次電池の動作電位が0.5～2.0V低下し、高電圧を達成できないという問題がある。しかも、充放電容量が100～

200mAh/gと小さいため、無機材料を負極に用いた電池のエネルギー密度は、リチウム金属を負極に用いた電池に比べてかなり小さくなるという問題がある。

【0008】近年、無機材料の中で $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ が、リチウム基準極に対して、1V近傍の電圧において、330mAh/gの比容量を有することが報告された（電気化学協会第61回大会講演要旨集、p31、1994）。しかしながら、上記 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は、充放電において、組成式 $\text{Li}_{2.5-x}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ で、 $\text{Li}$ は $x=0\sim0.755$ の範囲でしか利用されていないため、比容量が330mAh/gと小さく、炭素質材料の理論容量に満たない。また上記 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の比重は約2.3g/cm<sup>3</sup>と、炭素質材料に比べて若干高い程度であるため、負極容積当たりの容量は炭素質材料と同程度に留まっており、上記 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を負極に用いた電池のエネルギー密度も、リチウム金属を負極に用いた電池に比べてかなり小さくなるという問題がある。

【0009】

【発明の目的】本発明の目的は、上記のような従来技術のかかる問題を解決し、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、充電によりリチウムイオンを吸蔵し、放電によりリチウムイオンを放出する負極活物質保持体を主体とする負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応が可能な正極と、リチウムイオン導電性の電解質とからなるリチウム二次電池において、前記負極活物質保持体が、組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にあり、 $y$ は0.8～1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物であることを特徴としている。

【0011】本発明を以下、さらに詳しく説明する。

【0012】上述のように本発明においては、負極活物質保持体として、組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にあり、 $y$ は0.8～1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物を用いる。本発明の負極活物質保持体は、リチウム基準極に対して1.5V以下の電極電位において、安定にリチウムイオンを挿入脱離することができ、高容量の充放電領域を有することを実験により見出し、その認識の下に本発明を完成した。本発明でいう遷移金属とは、元素番号が21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0013】本発明の負極活物質保持体である組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にあり、 $y$ は0.8～

1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物は、例えば組成式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物（以後は、前駆体という）から、化学反応あるいは電気化学反応によりリチウムイオンを脱離することによって合成することができる。

【0014】詳しい合成方法の一例について説明する。まず、上記前駆体は、出発原料としてリチウム（Li）あるいは窒化リチウム（ $\text{Li}_3\text{N}$ ）と遷移金属あるいは遷移金属窒化物を用いることができ、組成式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にある）に従って、所定量を秤量し、混合後、窒素雰囲気中で焼成することにより合成することができる。

【0015】次に、該前駆体から、化学反応あるいは電気化学反応によりリチウムイオンを脱離する。電気化学反応によりリチウムイオンを脱離する方法としては、作用極に該前駆体を、対極にリチウム金属を、および電解液にリチウム塩を含む非水電解液を用いた酸化還元系を組み、所定の電気量、充電（作用極からリチウムイオンを脱離する方向）することにより得ることができる。一方、化学反応によりリチウムイオンを脱離する方法としては、脱水したアセトニトリル中に所定量のヨウ素（I<sub>2</sub>）を溶解し、これに該前駆体を加え、攪拌、濾過することにより得ることができる。

【0016】脱離するリチウムイオンの量 $y$ は、組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、 $x$ は0.1～1.0の範囲にある）で表記した場合、0.8～1.8の範囲が好ましい。 $y$ が0.8未満の場合、充放電容量が低下し、 $y$ が1.8を越えた場合、負極活物質保持体の構造が破壊し、充放電を可逆的に行うことができない。

【0017】本発明に用いる電解質には、非水電解液、高分子電解質、無機固体電解質、あるいは熔融塩電解質が適当である。非水電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネイト（EC）、プロピレンカーボネイト（PC）、ジメチルカーボネイト（DMC）、ジエチルカーボネイト（DEC）、メチルエチルカーボネイト（MEC）等の鎖状エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-ジメチキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等から選ばれた少なくとも1種類以上の溶媒を用いることができる。

【0018】また、非水電解液の溶質としては、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、L

$\text{LiCl}$ 、 $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いることができる。

【0019】また、高分子電解質としては、例えばポリエチレンオキシド等のポリエーテル化合物に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のリチウム塩を溶解した系や高分子ラテックスに上記非水電解液を含浸させた系を用いることができ、無機固体電解質には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 系や $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 系等を用いることができる。さらに、熔融塩電解質としては、例えば $\text{AlCl}_3-1$ -ブチルピリジニウムクロリド- $\text{LiCl}$ 系や $\text{AlCl}_3-1$ -エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド- $\text{LiCl}$ 系を用いることができる。

【0020】さらに、本発明の負極活物質保持体をリチウム二次電池に用いる場合、正極活物質には、リチウムを含有する、チタン、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、マンガ、鉄、クロム、ニッケル、コバルトなどの遷移金属の複合酸化物や複合硫化物等を用いることができる。特に、リチウム金属極に対する電極電位が3V以上であり、高電圧、高エネルギー密度が期待できる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ が、正極活物質として好適である。

【0021】本発明の負極活物質保持体である組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物は、リチウム基準極（金属リチウム）に対し、1.5V以下の卑な電極電位の範囲において、高容量の充放電領域を有する。

【0022】特に、本発明の負極活物質保持体の1つである組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_x\text{N}$ （xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）は、これまで知られていない、新たな相（以下 $\gamma$ 相と呼ぶ）で存在しており、しかも、この $\gamma$ 相は可逆的にリチウムイオンの脱挿入ができることを実験により発見した。この $\gamma$ 相は、従来技術の $\text{Li}_{2.5-x}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ （x=0～0.755の範囲）から、さらにリチウムイオンを脱離した状態で存在する相であるため、本発明の負極活物質保持体の1つである組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_x\text{N}$ （xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）は、従来技術の $\text{Li}_{2.5-x}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ （x=0～0.755の範囲）とは、全く異なった構造を有する負極活物質保持体である。本発明では、この高充放電容量を有する $\gamma$ 相を充放電に利用することで、従来技術に比べて、充放電容量を著しく向上することに成功した。

【0023】このように、本発明の負極活物質保持体は、充放電容量が大きく、かつ比重も炭素質材料に比べて同等または大きいと、従来この種の電池の負極活物質保持体として用いられてきた炭素質材料等に比べて、負極単位容積当たりの充放電容量も大きくなる。さら

に、本発明の負極活物質保持体は、リチウムの拡散が速く、充放電による分極が小さいため、大電流での充放電が可能であり、さらに充放電の繰り返しによる可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い電池特性を得ることができる。

【0024】したがって、負極活物質保持体として、本発明の組成式 $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ （ただし、Mは、遷移金属に属する元素を表し、xは0.1～1.0の範囲にあり、yは0.8～1.8の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属窒化物を用いることにより、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかも安全性が確保され、サイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することができるという利点を有する。

【0025】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0026】

【実施例1】図1は本発明によるリチウム二次電池の負極活物質保持体の性能評価に用いたテストセルの断面図である。図1において、1は対極ケースであり、ステンレス鋼板の板を絞り加工したものである。2は金属リチウム（対極）であり、所定の厚みのリチウム金属箔を直径16mmに打ち抜いたものを圧着したものである。3は非水電解液であり、ECとDEEの体積比1:1の混合溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ を1モル/リットル溶解したものである。

【0027】4はポリプロピレンまたはポリエチレンの多孔質フィルムからなるセパレータである。5はステンレス鋼の板を絞り加工した作用極ケースである。6は $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を用いて構成された作用極である。この作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。7はTiネット製の集電体であり、前記作用極6に被せた状態で、作用極ケース5にスポット溶接されている。8はガasketであり対極ケース1と作用極ケース5との間の電気的絶縁を保つと共に、作用極ケース開口縁が内側に折り曲げられ、かしめられることによって、電池内容物を密閉、封止している。

【0028】このテストセルを0.0～1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図2に示す。図2から明らかなように、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ は、0.0～1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、56mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、850mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作

用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンは認められなかった。

#### 【0029】

【実施例2】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した化学反応により合成した $\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルは、0.0~1.3Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図3に示す。図3から明らかなように、 $\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ も0.0~1.3Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、53mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、785mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

#### 【0030】

【実施例3】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{1.24}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{Li}_{1.24}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルは、0.0~1.2Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図4に示す。図4から明らかなように、 $\text{Li}_{1.24}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ も0.0~1.2Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、50mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、750mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装

置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

#### 【0031】

【実施例4】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した化学反応により合成した $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルは、0.0~1.2Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図5に示す。図5から明らかなように、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ も0.0~1.2Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、46mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、850mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

#### 【0032】

【実施例5】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{0.96}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{Li}_{0.96}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルは、0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図6に示す。図6から明らかなように、 $\text{Li}_{0.96}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ も0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、48mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、890mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

## 【0033】

【実施例6】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.6}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.6}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルは、0.0~1.4Vの電圧範囲、1mAの電流で充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図7に示す。図7から明らかなように、 $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.6}\text{N}$ も0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、39mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、720mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

## 【0034】

【実施例7】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルも実施例1と同様の充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図8に示す。図8から明らかなように、 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ も0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、11mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、175mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

## 【0035】

【実施例8】実施例1の作用極6の $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を $\text{Li}_{1.09}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ に替えてテストセルを作製した。この

作用極は、上述した電気化学反応により合成した $\text{Li}_{1.09}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを重量比70:25:5で混合、圧延し、シートを作製し、直径16mmに打ち抜いたものである。作用極6以外は、実施例1と同じものを用いた。このテストセルも実施例1と同様の充放電条件で試験した。この時の2サイクル目の充放電曲線を図9に示す。図9から明らかなように、 $\text{Li}_{1.09}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ も0.0~1.4Vの電圧範囲で、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出可能であった。充放電に伴う容量の急激な低下は認められず、50サイクル以上安定に充放電を繰り返した。しかも、安定に充放電を繰り返しているときの容量は、42mAh得られ、これを作用極の負極活物質保持体の重量当たりの容量に換算すると、723mAh/gの比容量が得られた。また、充放電試験終了後、テストセルを分解し、作用極表面をSEMで観察したが、作用極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの成長を認めることができなかった。また、作用極をX線回折装置で分析したが、リチウム金属のX線回折パターンを認めることはできなかった。

## 【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による負極活物質保持体を用いれば、リチウム金属基準極に対し、1.5V以下の卑な電極電位の範囲において、大きな充放電容量ならびに安定で長いサイクル寿命が得られる。このため、電池の動作電圧を著しく低下することがなく、高電圧、高エネルギー密度を達成することができ、しかも、比重が炭素質材料に比べて同等または大きい場合、負極電極容積当たりの充放電容量もグラフアイト系負極電極に比べて大きな容量を得ることができる。さらに、充放電の繰り返しによる容量の急激な低下は認められないことから、非常に長いサイクル寿命を得ることができる。また、充放電を繰り返した負極活物質保持体の電極表面にリチウム金属の析出やデンドライトの発生が認められないことから、安全上も問題がない。

【0037】したがって、本発明は、高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかも安全性が確保され、サイクル寿命が長いリチウム二次電池を得ることができるという優れた効果を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いたテストセルの断面図。

【図2】本発明による $\text{LiCo}_{0.5}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図3】本発明による $\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図4】本発明による $\text{Li}_{1.24}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図5】本発明による $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図6】本発明による $\text{Li}_{0.96}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ を作用極に用



いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図7】本発明による $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.6}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

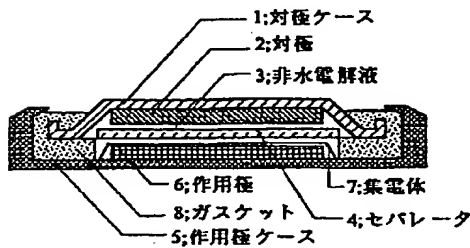
【図8】本発明による $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

【図9】本発明による $\text{Li}_{1.09}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ を作用極に用いたテストセルの2サイクル目の充放電曲線を示す図。

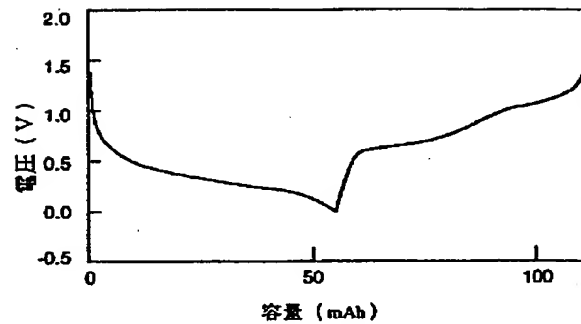
【符号の説明】

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 対極ケース  |
| 2 | 対極     |
| 3 | 非水電解液  |
| 4 | セパレータ  |
| 5 | 作用極ケース |
| 6 | 作用極    |
| 7 | 集電体    |
| 8 | ガスケット  |

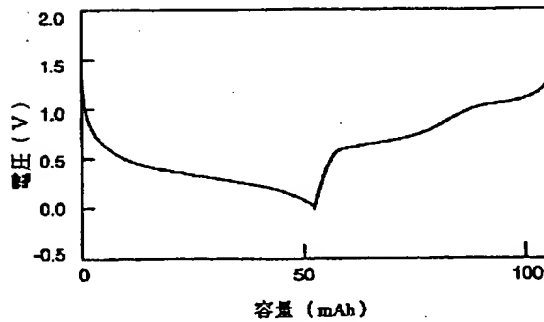
【図1】



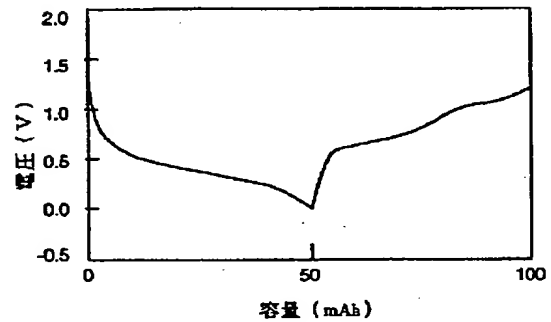
【図2】



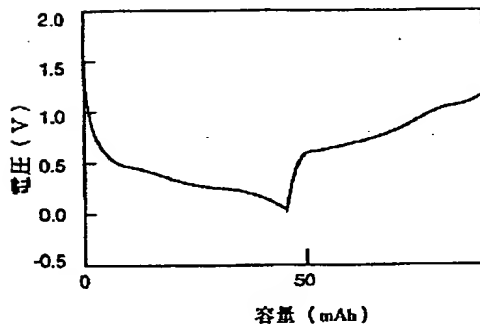
【図3】



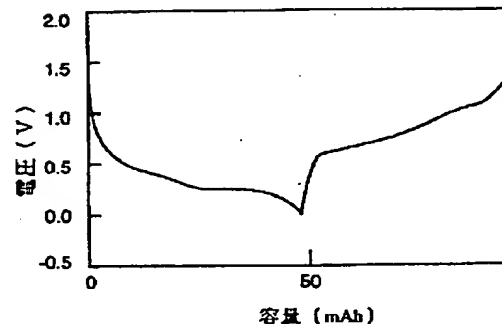
【図4】



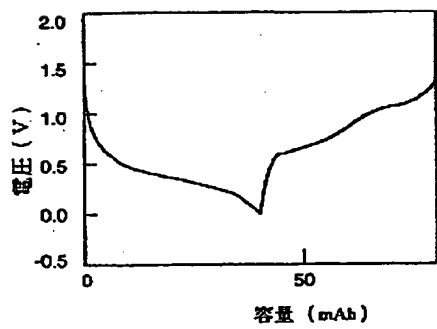
【図5】



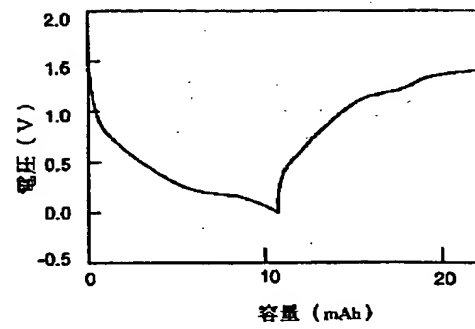
【図6】



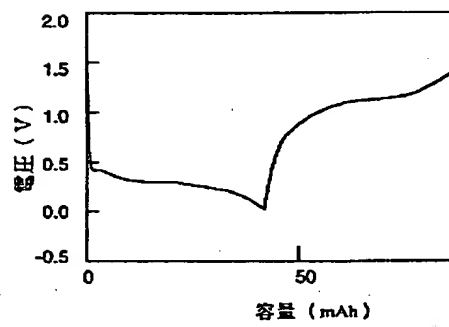
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 山木 準一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内